

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 4月 1日

出願番号 Application Number: 特願 2003-098454

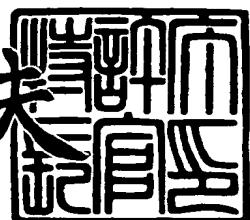
[ST. 10/C]: [JP 2003-098454]

出願人 Applicant(s): ソニー株式会社

2004年 1月 30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0390081701

【提出日】 平成15年 4月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社
内

【氏名】 雉田 忠彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記電解質は、化1で表されるテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含むことを特徴とする電池。

【化1】

$\text{Li} [\text{B}(\text{R})_4]$

(式中、Rは炭素数が1～12のパーフルオロアルキル基を表す。)

【請求項 2】 負極活物質として、リチウム(Li)金属並びにリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のうちの少なくとも一方を用いたことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 3】 前記負極は、炭素材料並びにケイ素(Si)またはスズ(Sn)の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 4】 前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 5】 前記電解質中の水分量は、前記電解質に対する重量比で100 ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、電池反応種としてリチウム(Li)を用いることにより起電力を得る電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型VTR (Videotape Recorder；ビデオテープレコーダー)、携帯電話あるいはラップトップコンピューターなどのポータブル電子機器が多

く登場し、それらの小型化および軽量化が図られている。それに伴い、これら電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。中でもリチウムイオン二次電池およびリチウム金属二次電池は、従来の鉛電池およびニッケルカドミウム二次電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため期待されている。

【0003】

従来、このリチウムイオン二次電池あるいはリチウム金属二次電池の電解質塩としてはLiPF₆が、導電率が高く、電位的にも安定であるという点から広く用いられている。しかし、LiPF₆は熱的安定性が満足できるものではなく、そのため電池に用いると、高温保存特性が低くなってしまうという問題があった。そこで、新規の電解質塩を用いることが検討されている。

【0004】

その一方で、化学式Mnⁿ⁺ ([BR₄]⁻)_nで表される電解質塩が最近新たに合成され、それを二次電池あるいはコンデンサなどに適用することが検討されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開2002-25610号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この電解質塩をリチウムイオン二次電池およびリチウム金属二次電池に用いた報告は未だなく、その電解質塩の実用性については不明であった。

【0007】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温保存特性を向上させることができる電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電

解質は、化2で表されるテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含むものである。

【0009】

【化2】

Li [B (R)₄]

式中、Rは炭素数が1～12のパーフルオロアルキル基を表す。

【0010】

本発明による電池では、電解質が、テトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含んでいるので、高温保存特性が向上する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0012】

【第1の実施の形態】

本発明の第1の実施の形態に係る二次電池は、後述する負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表される、いわゆるリチウムイオン二次電池である。図1はその二次電池の一構成例を表している。この二次電池はいわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶11内に収容された円板状の正極12と外装カップ13内に収容された円板状の負極14とが、セパレータ15を介して積層されたものである。外装缶11および外装カップ13の周縁部は絶縁性のガスケット16を介してかしめることにより密閉されている。外装缶11および外装カップ13は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(A1)などの金属によりそれぞれ構成されている。

【0013】

正極12は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体12Aと、正極集電体12Aに設けられた正極活性質層12Bとを有している。正極集電体12Aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル(Ni)箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0014】

正極活物質層12Bは、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料（以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料という。）を含んでおり、必要に応じてカーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電助剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料としては、例えば、エネルギー密度を高くするために、リチウムと遷移金属元素と含む複合酸化物を含有することが好ましく、中でも、遷移金属元素として、コバルト（Co），ニッケル，マンガン（Mn）および鉄（Fe）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものを含有すればより好ましい。このような複合酸化物としては、例えば、LiCoO₂，LiNiCoO₂，LiMn₂O₄あるいはLiFePO₄が挙げられる。

【0015】

負極14は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体14Aと、負極集電体14Aに設けられた負極活物質層14Bとを有している。負極集電体14Aは、例えば、銅（Cu），ステンレス，ニッケル，チタン（Ti），タングステン（W），モリブデン（Mo）あるいはアルミニウムなどにより構成することが好ましく、中でも、負極活物質層14Bとの合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。例えば、後述するように負極活物質層14Bがケイ素（Si）またはスズ（Sn）の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む場合には、銅，チタン，アルミニウムあるいはニッケルなどが合金化しやすい材料として挙げられる。なお、負極集電体14Aは、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層14Bと接する層を負極活物質層14Bと合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0016】

負極活物質層14Bは、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料（以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料という。）を含んで構成されている。リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の量は、正極活物質に対して相対的に多くなっている。これにより、この二次電池では、充電の途中において負極14にリチウム金属が析出しないようになっている。す

なわち、この二次電池は、上述したようにいわゆるリチウムイオン二次電池である。なお、本明細書においてリチウムの吸蔵・離脱というのは、リチウムイオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、リチウムが完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対するリチウムイオンの電気化学的なインターラーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物を含む合金へのリチウムの吸蔵、あるいは合金の形成によるリチウムの吸蔵も挙げることができる。

【0017】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものという。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0018】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体または化合物が挙げられる。なお本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0019】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム、インジウム（In）、ケイ素（Si）、亜鉛（Zn）

、銅、コバルト、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)が挙げられる。これらの化合物としては、例えば、化学式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、あるいは化学式 $Ma_p Mc_q Md_r$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0020】

中でも、長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素の単体または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズの単体、またはこれらの化合物である。ケイ素またはスズの単体および化合物は、リチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、黒鉛と比較して負極14のエネルギー密度を高くすることができるからである。なお、これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0021】

このような化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl$ 、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などがある。

【0022】

この負極活性物質層14Bは、例えば、塗布により形成され、負極活性物質に加えて、ポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を含んでいてもよい。また、負極活性物質

層14Bは、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成されたものであってもよい。この場合、充放電に伴う負極活物質層14Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体14Aと負極活物質層14Bとを一体化することができ、負極活物質層14Bにおける電子伝導性を向上させることができるので好ましい。また、結着剤および空隙などを低減または排除でき、負極14を薄膜化することもできるので好ましい。

【0023】

この負極活物質層14Bは、負極集電体14Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体14Aと合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体14Aの構成元素が負極活物質層14Bに、または負極活物質の構成元素が負極集電体14Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層14Bを気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。

【0024】

セパレータ15は、正極12と負極14とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ15は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0025】

セパレータ15には、液状の電解質が含浸されている。この電解質は、例えば、溶媒と、電解質塩であるリチウム塩とを含んで構成されている。溶媒は、電解質塩を溶解し解離させるものである。溶媒としては、従来より使用されている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートあるいはビニレンカーボネートなどの環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエ

チルメチルカーボネートなどの鎖状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルあるいは酪酸メチルなどのカルボン酸エステル、または γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランあるいは1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類などが挙げられる。

【0026】

リチウム塩としては、化3で表されるテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含んでいる。高温保存特性を向上させることができるからである。

【0027】

【化3】

$\text{Li} [\text{B} (\text{R})_4]$

式中、Rは炭素数が1～12のパーフルオロアルキル基($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($1 \leq n \leq 12$))を表す。なお、パーフルオロアルキル基は、直鎖状でも枝分かれしてもよい。

【0028】

テトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムとしては、例えば、 $\text{Li} [\text{B} (\text{C}\text{F}_3)_4]$ が挙げられる。

【0029】

なお、リチウム塩として、化3で表されるテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムのみを含んでいてもよいが、目的に応じた特性を得るために、更に他のリチウム塩を含んでいてもよい。

【0030】

他のリチウム塩としては、例えば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl または LiBr が挙げられる。

【0031】

この電解質中の水分量は、電解質に対する重量比で100ppm以下であることが好ましく、水分を全く含んでいなければより好ましい。水分量が多いと、テ

トラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムが高温において分解し、高温保存特性が劣化する可能性があるからである。

【0032】

なお、液状の電解質に代えて、ゲル状の電解質あるいは固体状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、例えば、高分子化合物に液状の電解質を保持させたものである。高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンあるいはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

【0033】

また、固体状の電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質がある。高分子固体電解質における高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いられる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどが用いられる。なお、固体状の電解質を用いる場合には、セパレータ15を除去してもよい。

【0034】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0035】

まず、例えば、正極集電体12Aに正極活物質層12Bを形成し正極12を作製する。正極活物質層12Bは、例えば、正極活物質の粉末とカーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電助剤とポリフッ化ビニリデンなどの接着剤とを

混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体12Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。

【0036】

また、例えば、負極集電体14Aに負極活物質層14Bを形成し負極14を作製する。負極活物質層14Bは、例えば、負極活物質の粉末とポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合して負極合剤を調製したのち、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて負極合剤スラリーとし、この負極合剤スラリーを負極集電体14Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。

【0037】

また、負極活物質層14Bは、例えば、負極集電体14Aに、気相法または液相法により、負極活物質を堆積させることにより形成するようにしてもよい。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体14Aに形成したのち、これを焼結させる焼結法により形成するようにしてもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの2つまたは3つの方法を組み合わせて形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により負極活物質層14Bを形成することにより、場合によっては、負極集電体14Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体14Aと合金化した負極活物質層14Bが形成される。

【0038】

なお、負極集電体14Aと負極活物質層14Bとの界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、負極活物質層14Bを後述する鍍金により形成する場合、負極活物質層14Bは負極集電体14Aとの界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体14Aと負極活物質層14Bとの界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

【0039】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

【0040】

正極12および負極14を作製したのち、例えば、負極14、電解質が含浸されたセパレータ15および正極12を積層して、外装カップ13と外装缶11の中に入れ、それらをガスケット16を介してかしめる。これにより、図1に示した二次電池が完成する。

【0041】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極12からリチウムイオンが離脱し、電解質を介して負極14に吸収される。一方、放電を行うと、例えば、負極14からリチウムイオンが離脱し、電解質を介して正極12に吸収される。ここでは、電解質がテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含んでいるので、高温で保存しても高い容量が得られる。

【0042】

このように本実施の形態では、電解質がテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含むようにしたので、高温保存特性を向上させることができる。

【0043】

特に、電解質中の水分量を、電解質に対する重量比で100 ppm以下とするようすれば、高温保存特性より向上させることができる。

【0044】

[第2の実施の形態]

本発明の第2の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池である。

この二次電池は、負極活物質層の構成が異なることを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成を有しており、同様の効果を有する。よって、ここでは、図1を参照し、同一の符号を用いて説明する。なお、同一部分についての詳細な説明は省略する。

【0045】

負極活物質層14Bは、充電時に析出したリチウム金属により構成され、組み立て時には存在せず、また放電時には溶解するものである。すなわち、この二次電池では、負極活物質としてリチウム金属を用いている。

【0046】

この二次電池は、負極活物質層14Bを充電により形成することを除き、他は第1の実施の形態と同様にして製造することができる。

【0047】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極12からリチウムイオンが離脱し、電解質13を介して、負極集電体14Aの表面にリチウム金属となって析出し、図1に示したように、負極活物質層14Bを形成する。放電を行うと、例えば、負極活物質層14Bからリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解質13を介して正極12に吸収される。

【0048】

このように本実施の形態では、負極活物質としてリチウム金属を用い、負極14の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表されるようにしたので、高いエネルギー密度を得ることができる。

【0049】

なお、上記二次電池では、負極活物質層14Bが充電時に形成される場合について説明したが、電池の組み立て時に既に負極活物質層14Bを有するように構成してもよい。この場合、上記二次電池と同様に、負極集電体14Aに負極活物質層14Bを設けるようにしてもよいが、負極活物質層14Bを集電体としても利用し、負極集電体14Aを削除してもよい。

【0050】

[第3の実施の形態]

本発明の第3の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるものである。この二次電池は、負極活物質層の構成が異なることを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成および効果を有しており、同様にして製造することができる。よって、ここでは、図1を参照し、同一の符号を用いて説明する。なお、同一部分についての詳細な説明は省略する。

【0051】

負極活物質層14Bは、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を、正極活物質に対して相対的に少ない割合で含んでいる。これにより、この二次電池では、充電の途中においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出するようになっている。具体的には、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出しており、負極14の容量は、上述したように、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される。すなわち、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料をリチウム金属が析出する際の基材として用い、かつリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方を負極活物質として用いている。なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（S B A G 1 1 0 1）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。

【0052】

この二次電池は、負極14にリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を用いるという点では従来のリチウムイオン二次電池と同様であり、また、負極14にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じる。

【0053】

第1に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、リチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないとある。第3に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きい割にはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【0054】

この二次電池では、充電を行うと、正極12からリチウムイオンが離脱し、電解質を介して、まず、負極14に含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。その後、充電を終了するまで負極14にはリチウム金属が析出し続ける。

【0055】

次いで、放電を行うと、まず、負極14に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解質を介して、正極12に吸蔵される。更に放電を続けると、負極14中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解質を介して正極12に吸蔵される。

【0056】

このように本実施の形態によれば、負極活物質としてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方を用い、負極14の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにしたので、リチウムイオン二次電池よりも高いエネルギー密度を得ることができると共に、リチウム二次電池よりも充放電サイクル特性および急速充電特性を向上させることができる。

【0057】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0058】

実施例1～6として、第1の実施の形態において説明した、負極14の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表されるリチウムイオン二次電池を作製した。その際、正極12は次のようにして作製した。まず、炭酸リチウム（Li₂CO₃）と炭酸コバルト（CoCO₃）とを0.5mol:1molの比率で混合し、空气中において900℃で5時間焼成して、正極活物質であるコバルト酸リチウム（LiCoO₂）を得た。次いで得られたコバルト酸リチウム91重量部と、導電助剤であるグラファイト6重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとしたのち、厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体12Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して、正極活物質層12Bを形成し、直径15mmの円形状に打ち抜いた。

【0059】

また、負極14は実施例1～6で次のようにして作製した。実施例1～3, 5, 6では、まず、負極活物質である人造黒鉛、銅スズ（CuSn）合金またはケイ素の粉末90重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合して負極合剤を調製した。続いて、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち厚み15μmまたは10μmの銅箔よりなる負極集電体14Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層14Bを形成し、直径16mmの円形状に打ち抜いた。また、実施例4では、負極集電体14A上に電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層14Bを形成したことを除き、他は実施例1と同様にして負極14を作製した。

【0060】

更に、電解質は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の重量比で混合した溶媒に、Li[B(CF₃)₄]を1mol/dm³の濃度で

溶解させることにより作製した。この電解質について、カールフィッシャー法にて微量化学分析を行ったところ、水分量は電解質に対する重量比で実施例1～6で表1に示す通りであった。なお、水分量はエチレンカーボネートとジエチルカーボネートに適宜水を添加することにより調整した。

【0061】

【表1】

	負極集電体 の厚み (μm)	負極活物質層		電解質塩	電解質中 の水分量 (ppm)	高温 保存特性 (%)
		材料	形成方法			
実施例1	15	人造黒鉛	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	25	75
実施例2	15	CuSn 合金	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	25	85
実施例3	15	Si	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	25	88
実施例4	15	Si	蒸着	Li[B(CF ₃) ₄]	31	89
実施例5	10	人造黒鉛	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	126	69
実施例6	15	Si	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	60	82
比較例1	15	人造黒鉛	塗布	LiPF ₆	27	60
比較例2	15	CuSn 合金	塗布	LiPF ₆	27	55
比較例3	15	Si	塗布	LiPF ₆	27	60
比較例4	15	Si	蒸着	LiPF ₆	27	45
比較例5	10	人造黒鉛	塗布	LiPF ₆	115	58

【0062】

これら作製した正極12および負極14は、微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ15を介して外装缶11に載置し、その上から電解質を注入して、外装カップ13を被せてかしめることにより密閉した。

【0063】

また、本実施例に対する比較例1～5として、Li[B(CF₃)₄]に代えてLiPF₆を用いたことを除き、他は実施例1～5とそれぞれ同様にして二次電池を作製した。なお、比較例1は実施例1に、比較例2は実施例2に、比較例3は実施例3、6に、比較例4は実施例4に、比較例5は実施例5にそれぞれ対応している。

【0064】

作製した実施例1～6および比較例1～5の二次電池について、高温保存特性を次のようにして評価した。23℃の環境中において、定電流定電圧充電および定電流放電を9サイクル行ったのち、再度定電流定電圧充電したものを、60℃の環境中に3日間放置し、それを再度定電流放電し、放置前の9サイクル目の放電容量に対する放置後の放電容量の割合(%)を求めた。その際、定電流定電圧充電は、電流密度1mA/cm²、上限電圧4.2Vの条件で行い、定電流放電は、電流密度1mA/cm²、終止電圧3Vの条件で行った。得られた結果を表1に示す。

【0065】

表1から分かるように、Li[B(CF₃)₄]を用いた実施例1～6によれば、LiPF₆を用いた比較例1～5に比べて高温保存特性を向上させることができた。すなわち、電解質がLi[B(CF₃)₄]を含むようにすれば、高温保存特性を向上させることができることが分かった。

【0066】

また、LiPF₆を用いた比較例1、5では、水分量が27ppmの比較例1と115ppmの比較例5とで、高温保存特性にあまり差がなかった。これに対して、Li[B(CF₃)₄]を用いた実施例1、5では、水分量が25ppmの実施例1の方が126ppmの実施例5に比べて高温保存特性を大きく向上させることができた。すなわち、電解質塩としてLi[B(CF₃)₄]を用いた場合、高温保存特性をより向上させるには、電解質中の水分量は少ない方が好ましいことが分かった。

【0067】

なお、上記実施例では、化3で表されるテトラキスフルオロアルキルホウ酸リ

チウムについて具体的に例を挙げて説明したが、上述した効果はその構造に起因するものと考えられる。よって、他のテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを用いても同様の結果を得ることができる。また、上記実施例では、液状の電解質を用いる場合について説明したが、ゲル状の電解質または固体状の電解質を用いても同様の結果を得ることができる。

【0068】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、コイン型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は、円筒型、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルムなどの外装部材を用いた他の形状を有する二次電池、または巻回構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、上記実施の形態では、二次電池について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【0069】

【発明の効果】

以上説明したように本発明による電池によれば、電解質がテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムを含むようにしたので、高温保存特性を向上させることができる。

【0070】

特に、電解質中の水分量を、電解質に対する重量比で100 ppm以下とするようすれば、高温保存特性をより向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

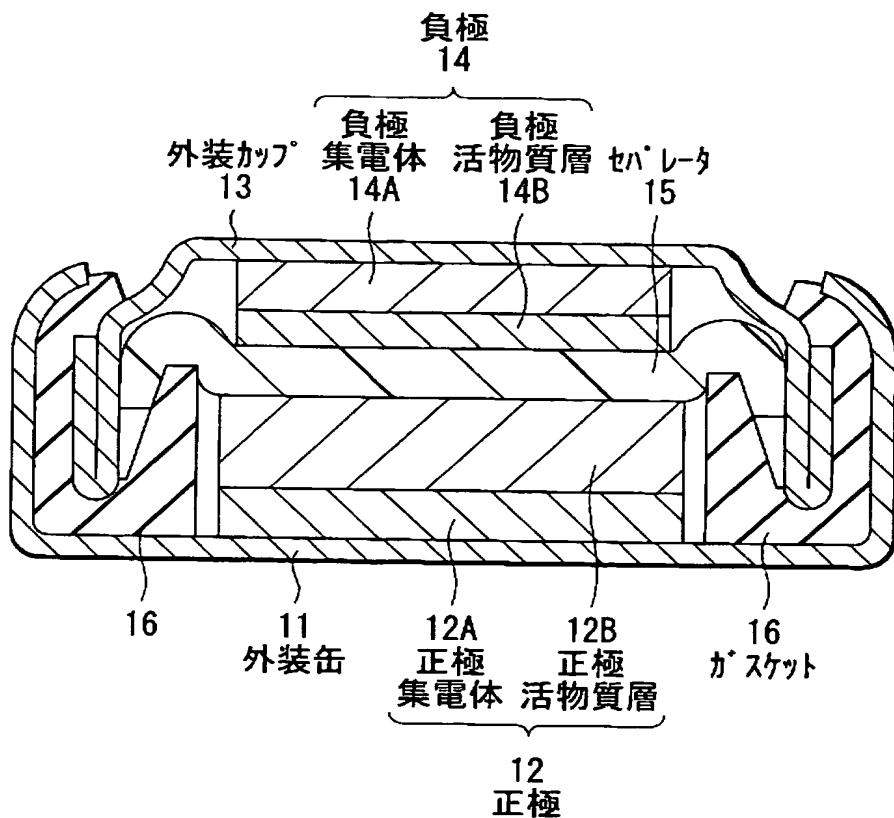
【符号の説明】

1 1…外装缶、1 2…正極、1 2 A…正極集電体、1 2 B…正極活物質層、1 3…外装カップ、1 4…負極、1 4 A…負極集電体、1 4 B…負極活物質層、1 5…セパレータ、1 6…ガスケット。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極12と負極14とが、電解質が含浸されたセパレータ15を介して積層されている。負極14は、負極活性物質として、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含んでいる。電解質は、溶媒と、溶媒に溶解されたLi[B(CF₃)₄]などのテトラキスフルオロアルキルホウ酸リチウムとを含んでいる。これにより高温保存特性が向上する。

【選択図】 図1

特願 2003-098454

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏名 ソニー株式会社